

Defectiveカーボンオニオンの 紫外・可視光吸収

科学技術振興機構 (JST) PRESTO

富田 知志

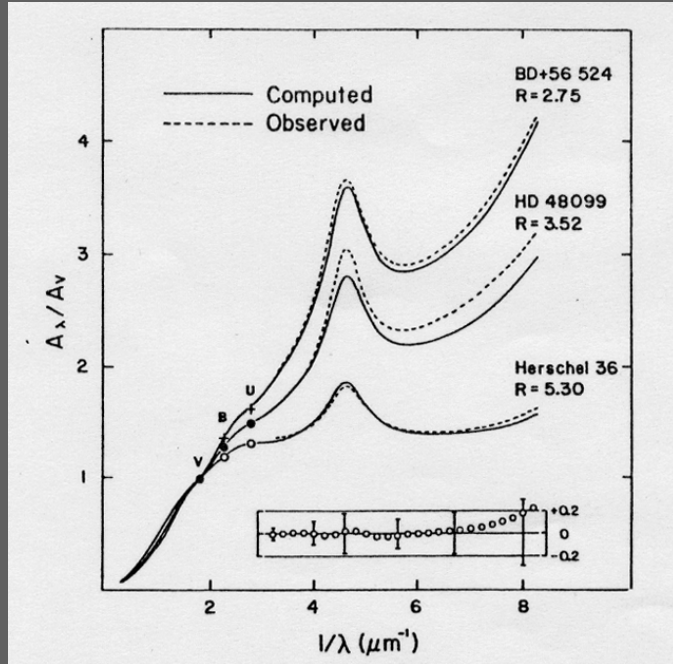
神戸大学 工学部 電気電子工学科

林 真至、藤井 稔

本日の内容

- 1 . 星間減光ピークと表面プラズモンポラリトン
- 2 . 炭素系星間塵とカーボンオニオン
- 3 . 他のグループのこれまでの研究
- 4 . 我々のこれまでの研究
- 5 . Defectiveカーボンオニオンの光吸収の実験と理論計算
- 6 . 星間減光ピークへのアプローチ
- 7 . 多面体状オニオンの理論計算
- 8 . 結論

星間減光曲線



星間減光曲線
(Mathis, 1990)

星間減光曲線：
星間空間を通過した光のスペクトル

217.5nm ($4.6\mu\text{m}^{-1}$) に吸収ピーク
直径数nm ~ 数十nm程度の
炭素系のチリ(炭素系星間塵)
が起源と言われている

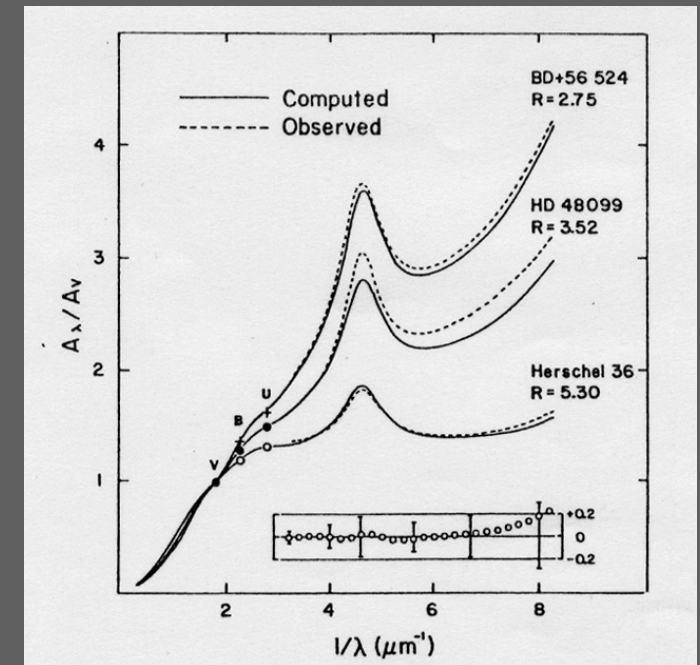
観測された特徴

✓ $4.6\mu\text{m}^{-1}$ の吸収ピーク位置は、観測方向に関係無く、驚くほど一定

✓ 吸収ピーク幅(半値幅)は、観測方向により、大きく変化

ピーク位置一定で幅のみが変化

どのような構造の炭素系星間塵がこのような特徴を示す可能性があるか、これまで議論が続いてきた



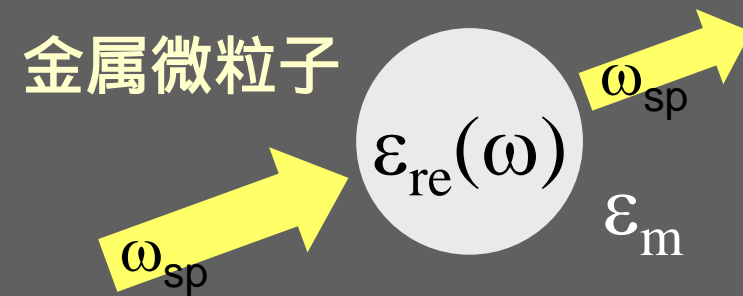
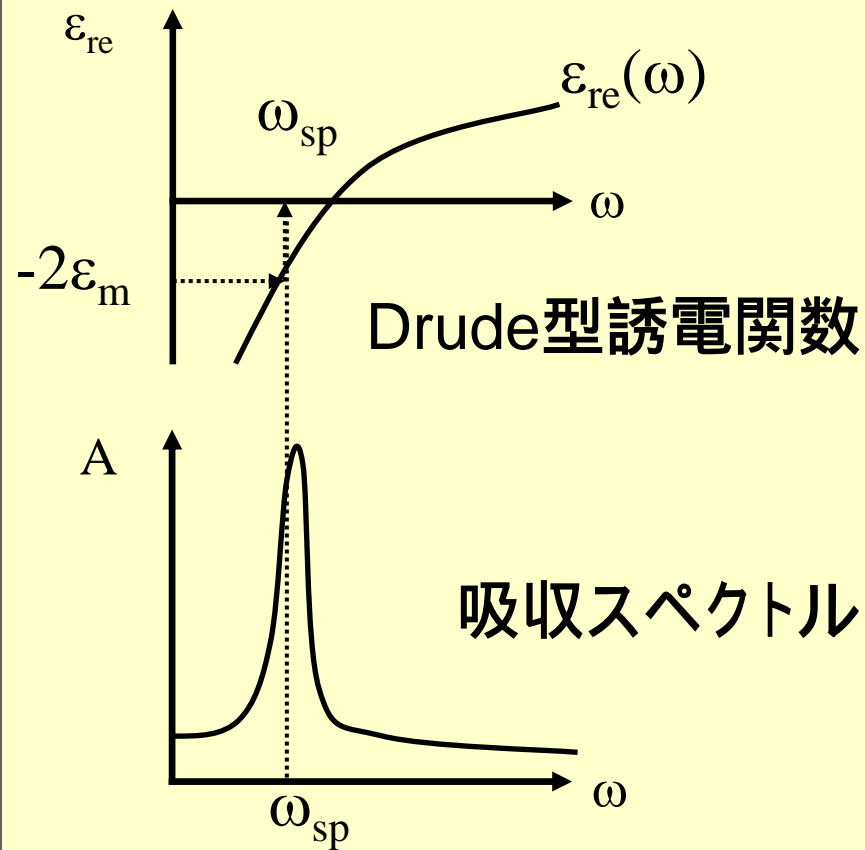
炭素系星間塵

何故、“炭素系”星間塵なのか??

星間空間(真空中)におけるグラファイト系
炭素微粒子

微粒子特有の表面プラズモンにより、
 $4.6\mu\text{m}^{-1}$ の光(紫外光)を吸収

表面プラズモン



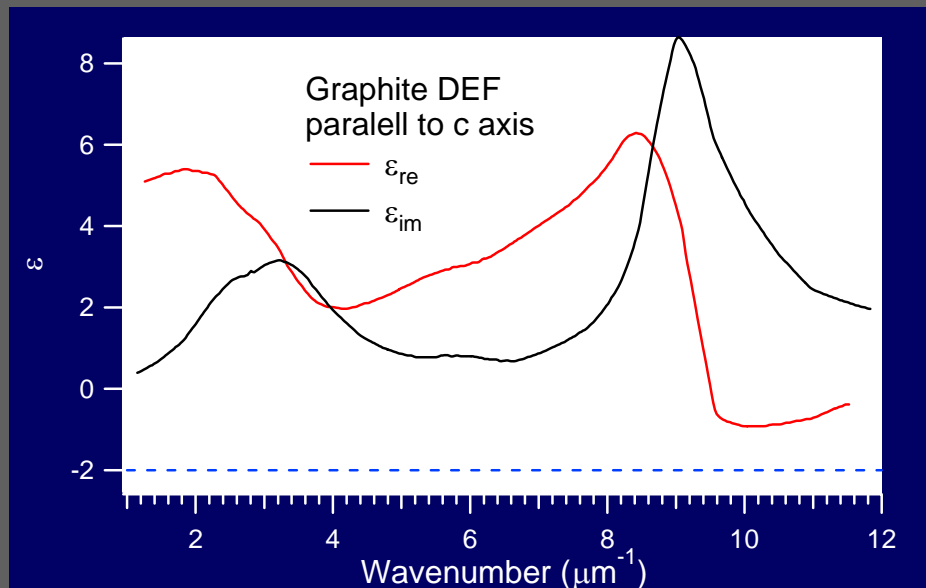
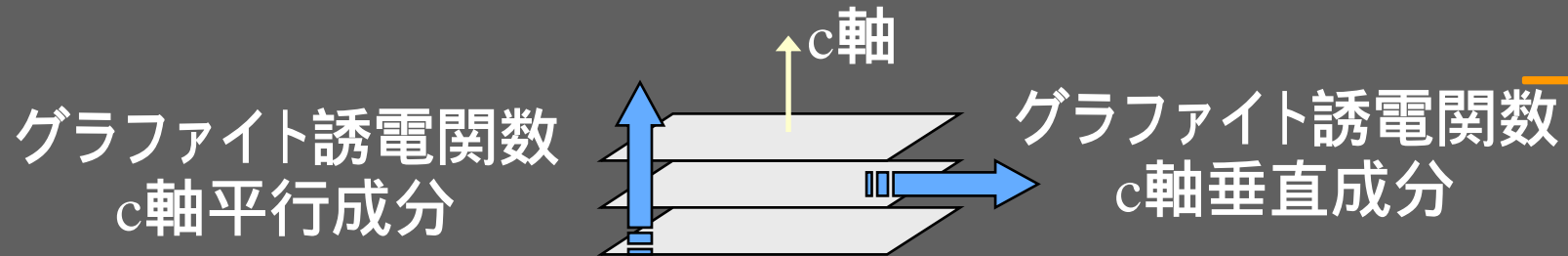
表面プラズモン:

金属微粒子表面での
自由電子の集団振動
微粒子特有

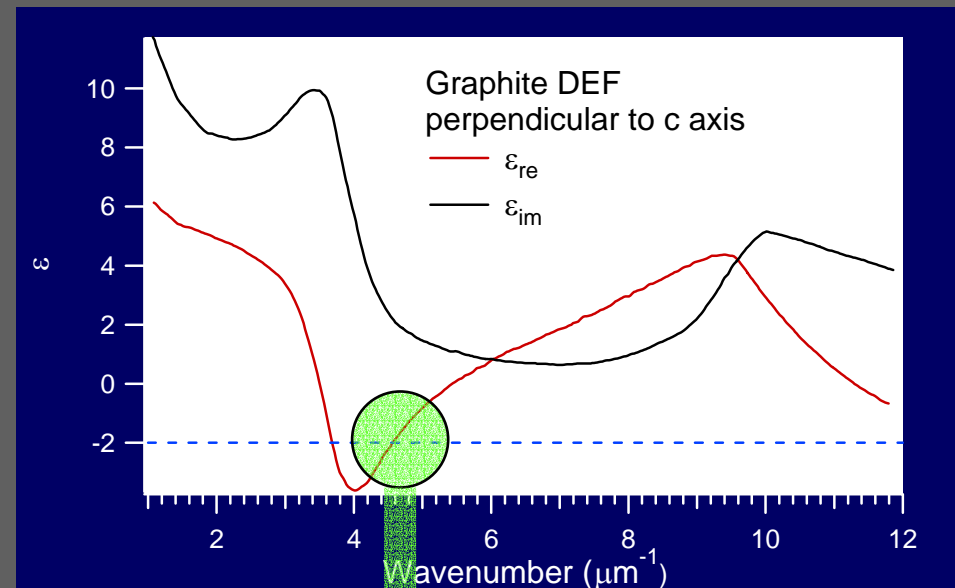
$$\epsilon_{re} = -2\epsilon_m @ \omega_{sp}$$

表面プラズモンによる
光の吸収

グラファイトナノ粒子での表面プラズモン



(Drain & Lee, 1984)



真空中 ($\epsilon_m=1$) では、 $4.6\mu\text{m}^{-1}$ 付近で表面プラズモンが励起
プラズモンによる光吸収

炭素系星間塵の候補物質

◇ サイズ分布を持つグラファイト微粒子

Mathis et al., Astrophys. J (1977).

◇ グラファイト、アモルファスカーボン、シリケートの混合粒子

Aannestad, Astrophys. J (1995).

◇ 不規則またはフラクタルに配列したグラファイトとアモルファスカーボン

Perrin & Sivan, Astron. Astrophys. (1991).

◇ 環状芳香族炭化水素 (PAH)

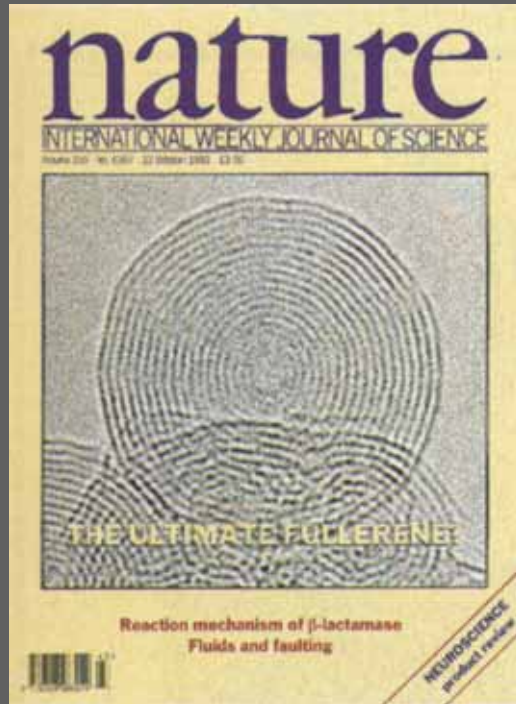
Lee & Wdoviak, Astrophys. J. (1993).

◇ 天然コール

Papoular et al., Astron. Astrophys. (1996).

4.6 μm^{-1} の吸収ピーク位置を再現はできても、
半値幅の変化はうまく説明できない

カーボンオニオン



Ugarte, 1992

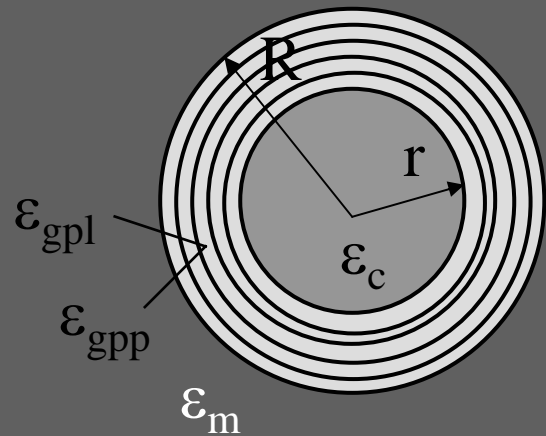
1992年: Ugarte
透過型電子顕微鏡内での
炭素微粒子への
高密度電子線照射

グラファイトシェルが同心円状に
多層に重なって出来た炭素微粒子
(直径: 数 ~ 数十ナノメートル)
カーボンオニオン

大量合成が困難なため、構造、
物性が明らかでない

炭素系星間塵のカーボンオニオンモデル

吸収ピーク的位置を一定のまま、
半値幅のみを変化させるためのアイデア



半径 R の球状オニオン
(中心には半径 r の空洞)

Henrard et al., ApJ (1993).
Lucas et al., PRB (1994).

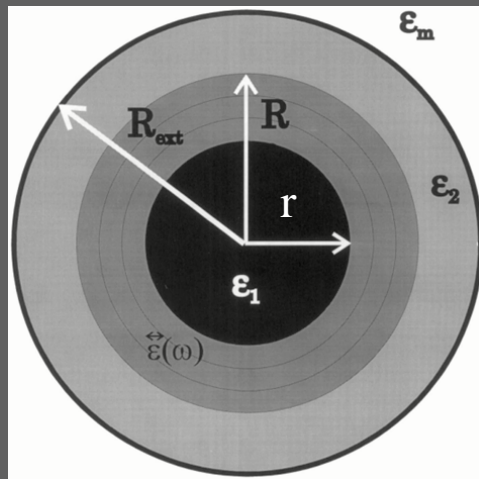
: コアシェル比 (r/R) の変化により、
吸収ピーク波数の一定と
半値幅の変化を再現

× : 吸収ピークが $4.6\mu m^{-1}$ よりも、
高波数に存在する

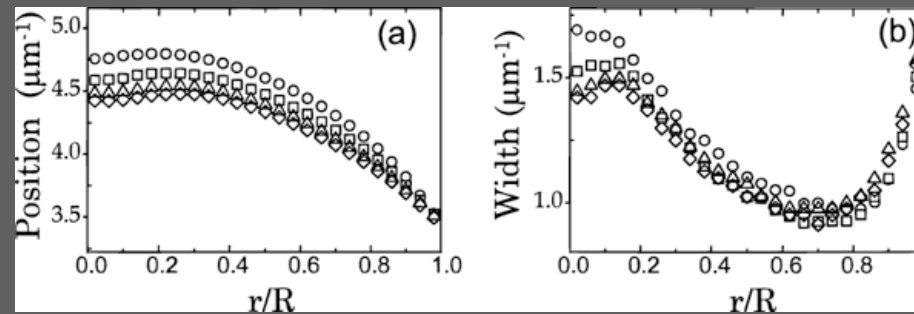
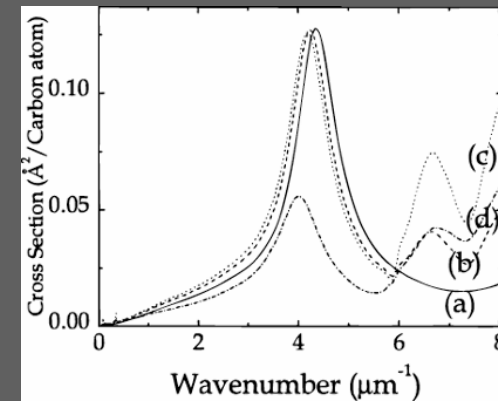
氷被覆カーボンオニオンモデル

氷被覆カーボンオニオンモデル

Henrard et al., Astrophys.J (1997).



氷でコートされた
半径Rの球状オニオン
(中心には半径rの
ダイヤモンドコア)



: 氷の影響で $4.6\mu\text{m}^{-1}$ に低波数シフト。 r/R の変化により、吸収ピーク波数の一定と半値幅の変化を再現

×: 観測結果には無い $17\mu\text{m}^{-1}$ 付近の氷に起因するピーク

これまでの実験的研究

de Heer & Ugarte (1993):

炭素ススの熱アニールにより作製した多面体状オニオン。
3.8 μm^{-1} に吸収ピーク。 溶媒(水)の効果、凝集の効果

Wada et al. (1999):

メタンプラズマからの噴出物 (Quenched Carbonaceous Composite: QCC)。
オニオン状炭素微粒子含む。 4.6 μm^{-1} に吸収ピーク

Cabioc'h et al. (2000):

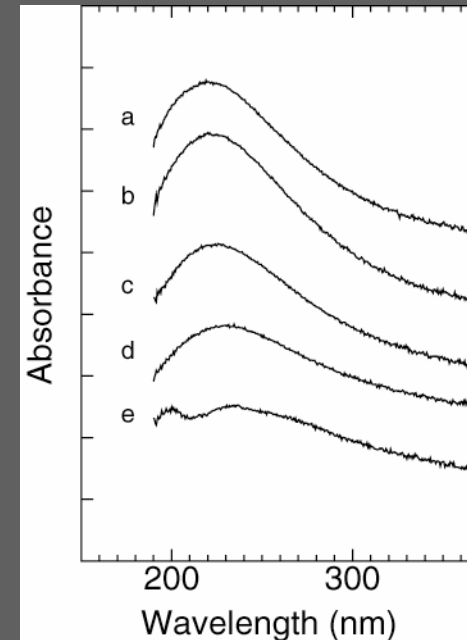
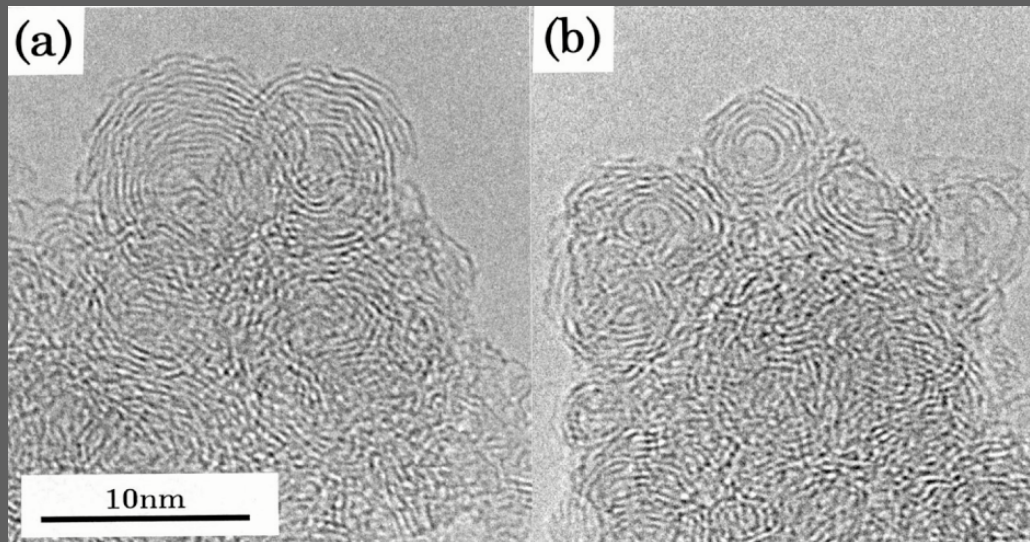
イオン打ちこみ法により、カーボンオニオン薄膜作製。
Carbon residueの影響で、2ピークになる

4.6 μm^{-1} の吸収ピークへのオニオンの寄与は、
実験的にもうまく説明出来ていない

Quenched Carbonaceous Composite

メタンプラズマからの噴出物

Wada et al., Astrophys. J (1999).



- カーボンオニオンに似た炭素微粒子含む
- $4.6\mu\text{m}^{-1}$ 付近に吸収ピーク示す
- QCCは有機物質等も含むと考えられるため、オニオンと吸収ピークとの直接的な因果関係は不明

我々のアプローチ

実験的に証明するのは極めて困難な問題
まずは理論計算でいかに妥当なモデルが構築できるか

理論的：

- 1 . 氷（水）を含まない、純粹に炭素だけのカーボンオニオンモデルの構築
- 2 . $4.6\mu\text{m}^{-1}$ ピークの特徴の再現

実験屋が出来ることが無い、わけではない。

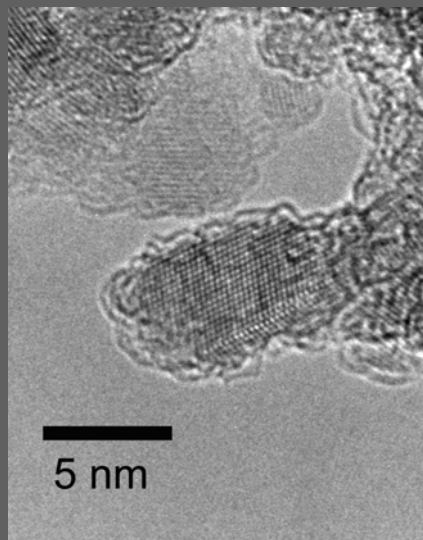
実験的：まずオニオンの構造や物性を明らかにする。
それに基づきモデル構築と物性予測を行い、理論計算へ
フィードバック

本日の内容

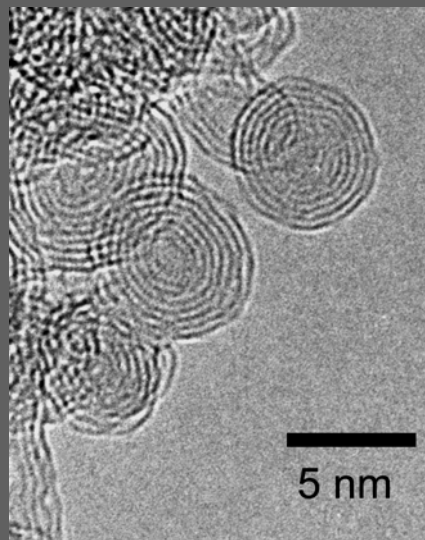
- 1 . 星間減光ピークと表面プラズモンポラリトン
- 2 . 炭素系星間塵とカーボンオニオン
- 3 . 他のグループのこれまでの研究
- 4 . 我々のこれまでの研究
- 5 . Defectiveカーボンオニオンの光吸収の実験と理論計算
- 6 . 星間減光ピークへのアプローチ
- 7 . 多面体状オニオンの理論計算
- 8 . 結論

ダイヤモンドナノ粒子から作製した カーボンオニオン

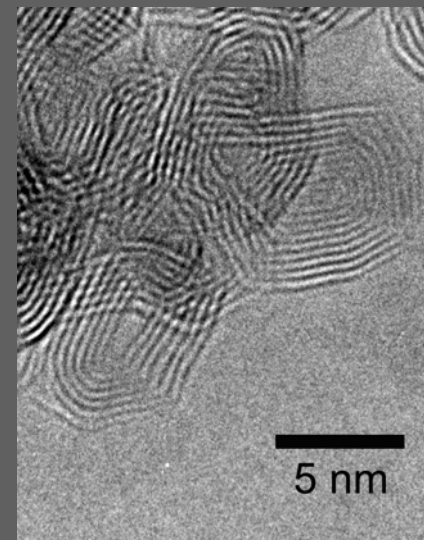
透過型電子顕微鏡 (TEM) 像



出発物質：
ダイヤモンドナノ粒子



1700 °C：
球状オニオン



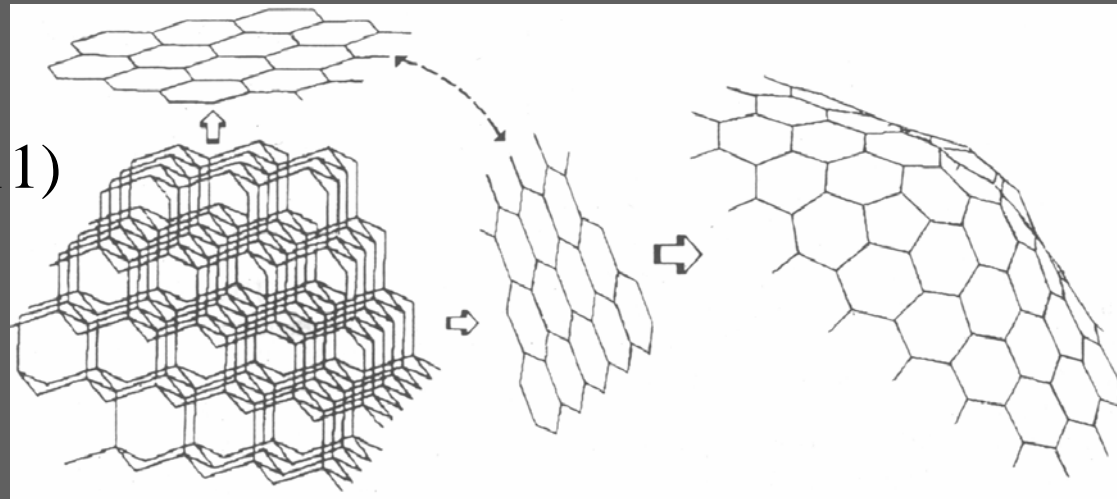
1900 °C以上：
多面体状オニオン

S.Tomita et al., Chem. Phys. Lett. (1999).

形成メカニズム

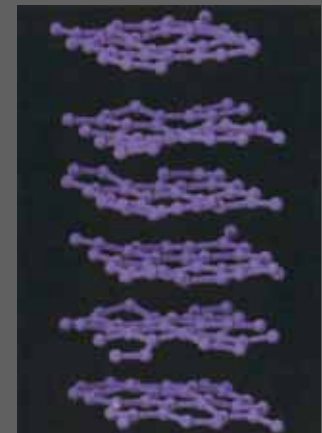
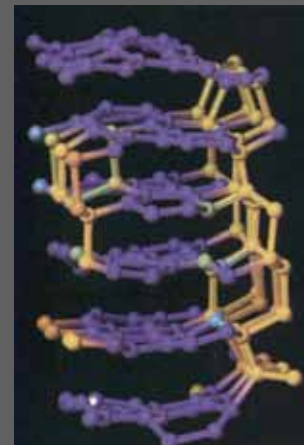
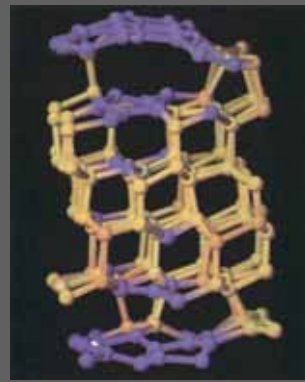
Graphite (001)

Diamond (111)

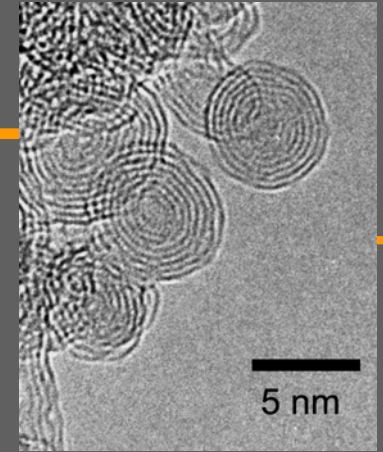


Kuznetsov et.al
CPL 1994

第一原理分子
動力学計算
(*De Vita et al.*
Nature 1996)



球状オニオンの構造と電子状態



電子線エネルギー損失測定 (EELS):

sp^3 的結合が存在

電子スピン共鳴測定 (ESR):

ダングリングボンド局在スピンの存在

伝導電子非局在スピンの観察されない

電子は欠陥付近に局在化し、伝導電子として働かない

球状オニオンはdefectiveな構造

従来考えられてきたperfectなフラレンシエルではない

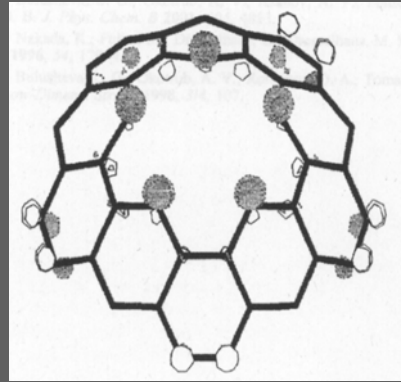
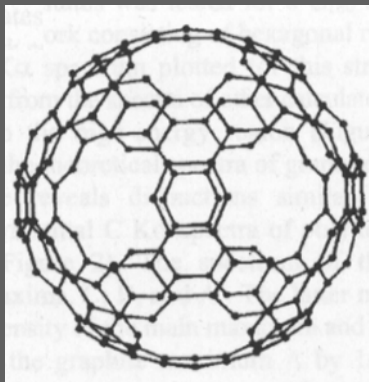
S. Tomita et al., J. Chem. Phys. (2001).

球状オニオンの構造と電子状態 2

球状オニオン:

Defectiveな構造

電子は欠陥付近に局在化し、伝導電子として働かない



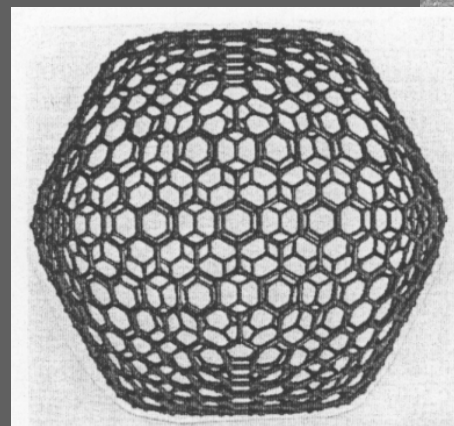
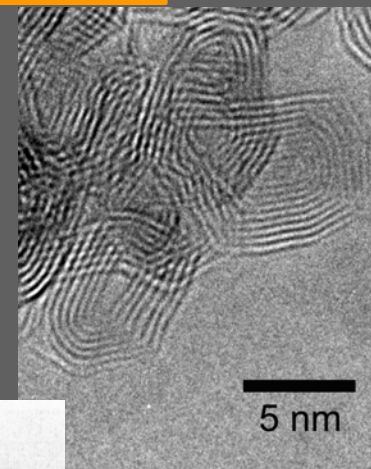
Okotrub et al., J. Phys. Chem. (2001).

球状オニオンのX線発光分光

- holed shell
- ホール部分付近での 電子の局在化

多面体状オニオンの構造と電子状態

電子顕微鏡：直線的なファセットの形成
ラマン散乱： I_D/I_G 、Gバンドの半値幅の減少
更なるグラファイト化の進行
完全なフラーレンシェルに近づく



ESR:伝導電子に起因する非局在スピン
電子は非局在化し、伝導電子として働く

S. Tomita et al., J. Chem. Phys. (2001).

本研究の目的

Well-definedなカーボンオニオンを用いて、
その光吸収特性への実験的・理論的なアプローチ

ダイヤモンドナノ粒子を熱アニールして大量合成
した、カーボンオニオンの光吸収特性を、
実験・理論両面から明らかにする

星間減光曲線の217.5nm吸収ピークへの、カーボン
オニオンの寄与を調べる

可視・紫外光透過吸収測定

試料:

平均粒径5nmのダイヤモンドナノ粒子

真空中で、900 ~ 2100 で熱処理

測定:

試料を純水中に超音波分散

ダブルビーム方式紫外・可視吸収分光

(200 ~ 600nm)

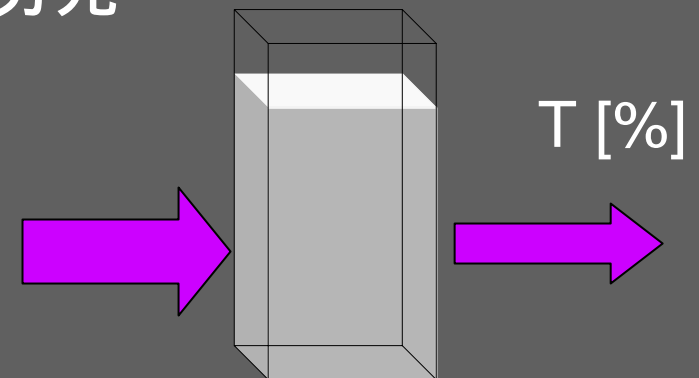
横軸

λ [nm] $1/\lambda$ [mm⁻¹]

縦軸

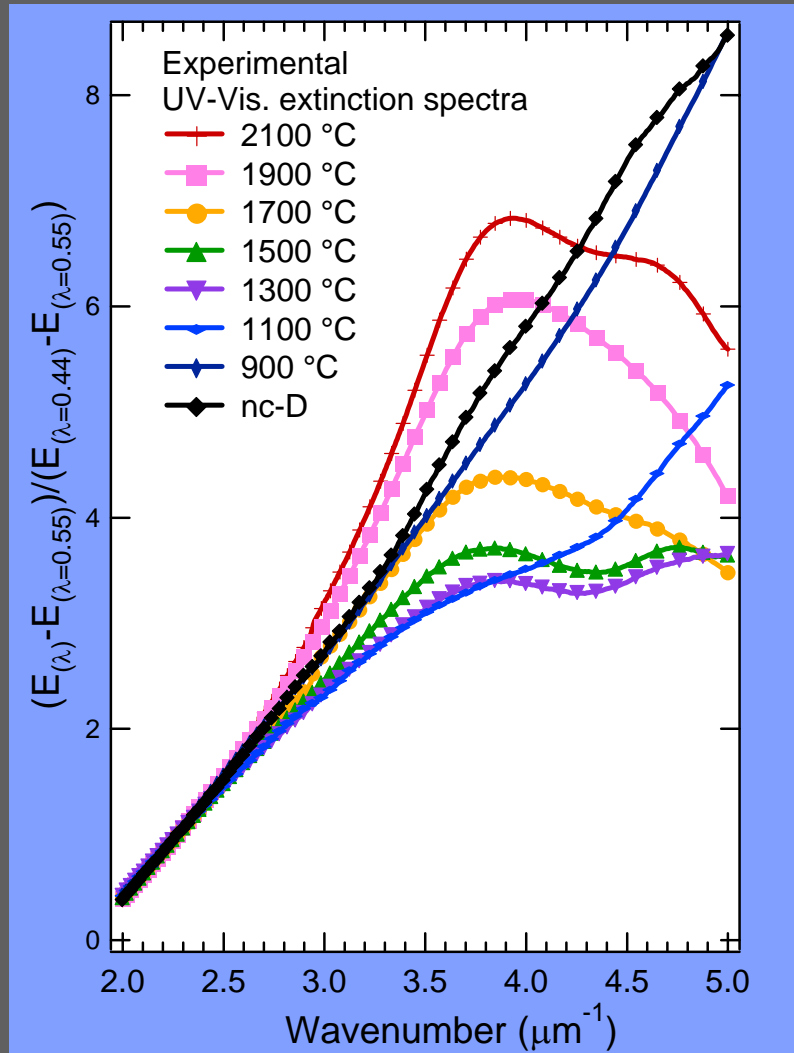
$E = -\log_{10} T$

$NE = (E_{(\lambda)} - E_{(\lambda=550nm)}) / (E_{(\lambda=440nm)} - E_{(\lambda=550nm)})$



実験結果：減光スペクトル

S. Tomita et al., Phys. Rev. B (2002).



ダイヤモンドナノ粒子：
高波数領域に向けて
連続的な減光

球状オニオン：
3.9 μm^{-1} に吸収ピーク

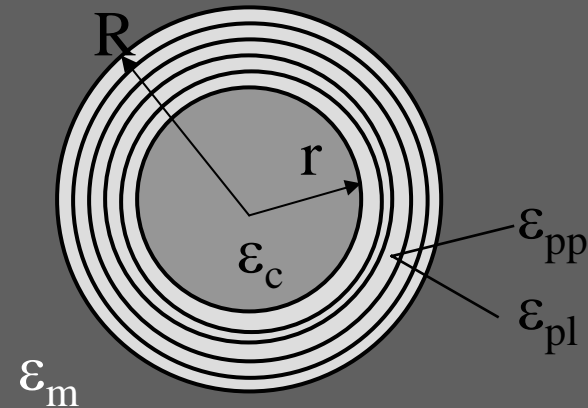
多面体状オニオン：
3.9 と 4.6 μm^{-1} に
二つの吸収ピーク

実験スペクトル：
純水中に分散したオニオン

球状オニオンに対する理論スキーム

core-shell 構造をもつ微粒子
(shellの誘電関数に異方性あり)

by Henrard et al. 1997



Multipolar polarizability of order l

$$\alpha_l(\omega) = 4\pi\epsilon_0 R^{2l+1} \frac{\epsilon_m [(\epsilon_{pl} u_- - \epsilon_c l)(\epsilon_{pp} u_+ - \epsilon_m l) - \rho_l (\epsilon_{pl} u_+ - \epsilon_c l)(\epsilon_{pp} u_- - \epsilon_m l)]}{(l\epsilon_c - \epsilon_{pl} u_+) [\epsilon_{pl} u_- + \epsilon_m (l+1)] \rho_l - (l\epsilon_c - \epsilon_{pl} u_-) [\epsilon_{pl} u_+ + \epsilon_m (l+1)]}$$

where $u_{\pm} = 0.5\{-1 \pm [1 + 4l(l+1)/\lambda]^{1/2}\}$, $\lambda = \epsilon_{pl}(\omega) / \epsilon_{pp}(\omega)$, $\rho_l = (r/R)^{u_+ - u_-}$

波長に対して十分小さい粒子の
吸収断面積

$$\sigma(\omega) = (4\pi\omega/c) \text{Im}[\alpha_1(\omega)]$$

Defectをどう扱うか

本来は第一原理計算等で、
sp²グラフィイト中にsp³的ダングリングボンドが
存在している場合の誘電率の変化を計算すべき

しかし、現状ではそのような計算は大変困難で、
これまで報告さえしていない

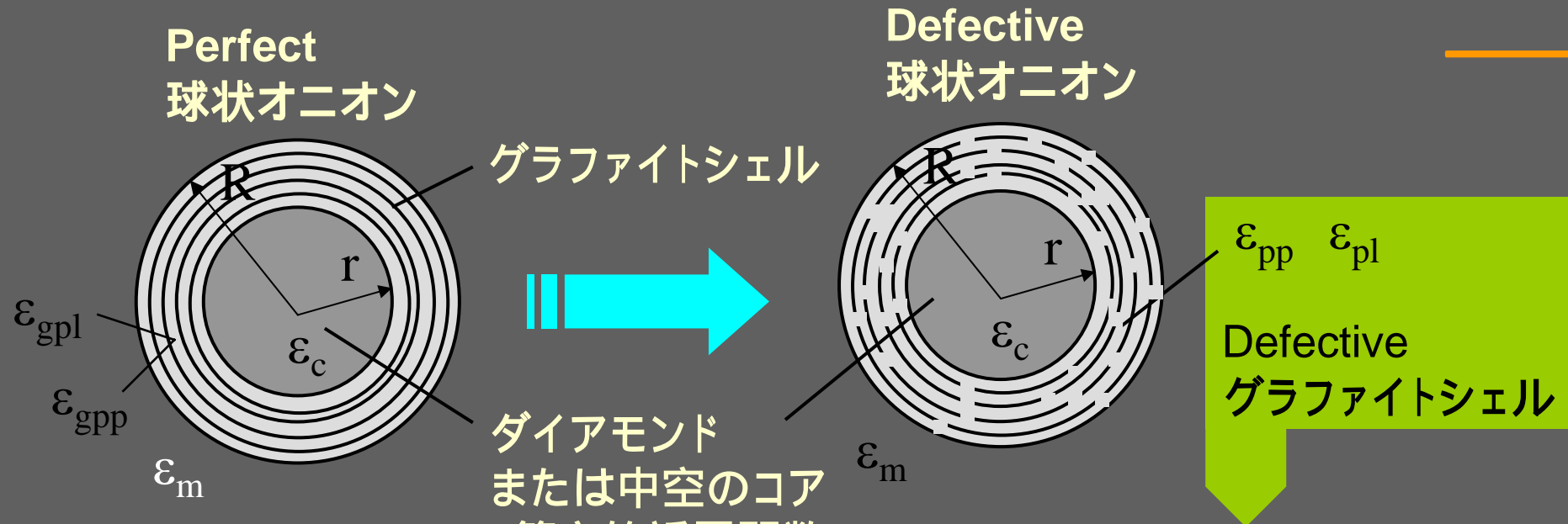
まずは、もう少し粗い近似で考えてみる

誘電率の代数和

グラフィイトの誘電関数と

アモルファスカーボンの誘電率の代数和で近似

Defective球状オニオンモデル



(Henrard et al.
1997)

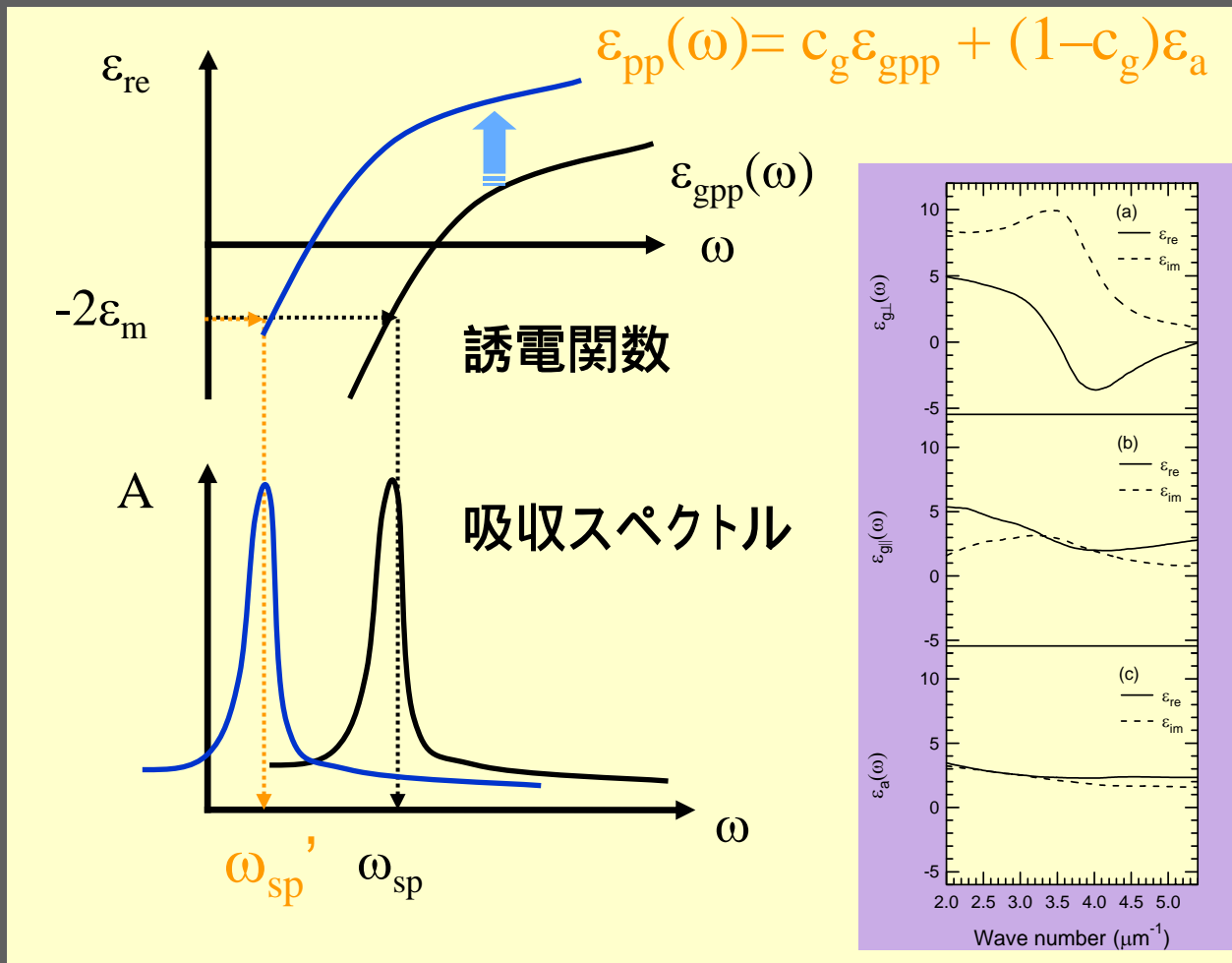
Defective グラファイトシェルの誘電関数

$$\epsilon_{pl} = c_g \epsilon_{gpl} + (1 - c_g) \epsilon_a$$

$$\epsilon_{pp} = c_g \epsilon_{gpp} + (1 - c_g) \epsilon_a$$

TEMでグラファイト状格子縞が確認できたので今回の計算では $c_g=0.8$

Defectの影響の直観的イメージ



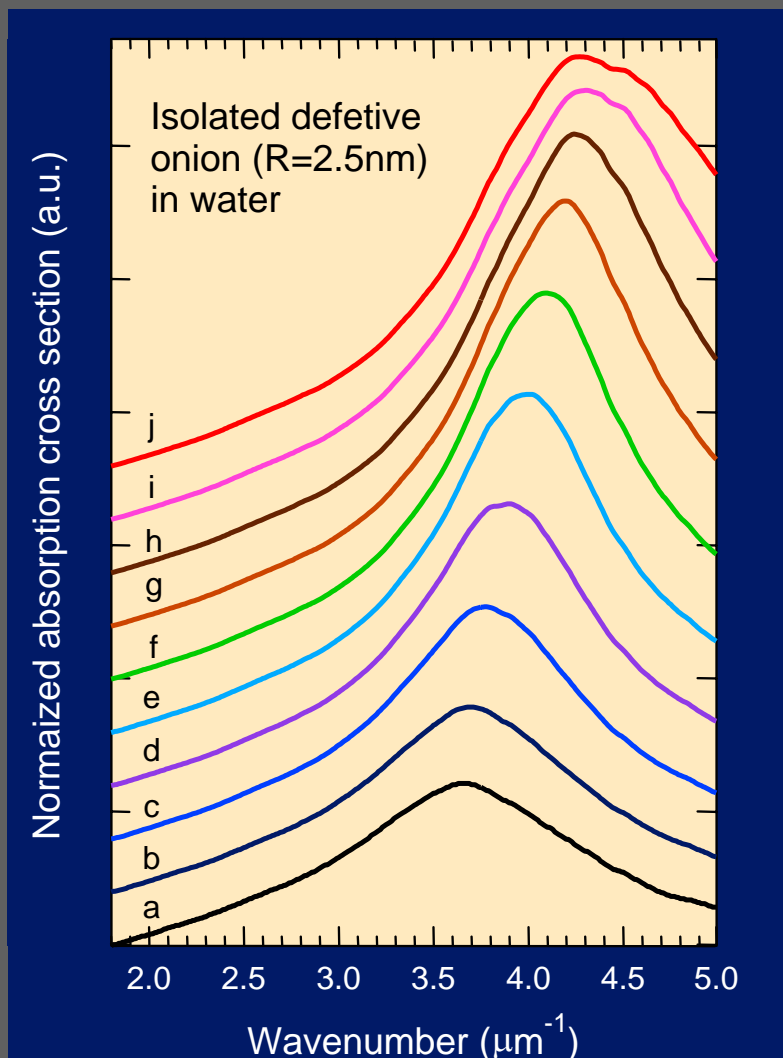
1. ϵ_a が加わりシェル誘電率の絶対値増加

2. 表面プラズモンの条件 $\epsilon_{re}(\omega_{sp}) = -2\epsilon_m$ を満たす ω_{sp} が低波数シフト

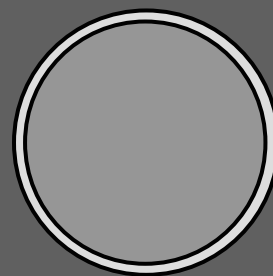
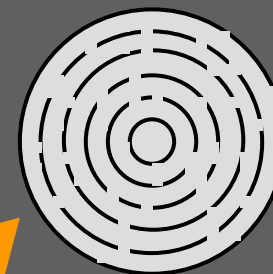
3. 表面プラズモンによる吸収ピークが低波数シフト

計算結果： 水中で孤立したDefectiveオニオン

S. Tomita et al., Phys. Rev. B (2002).



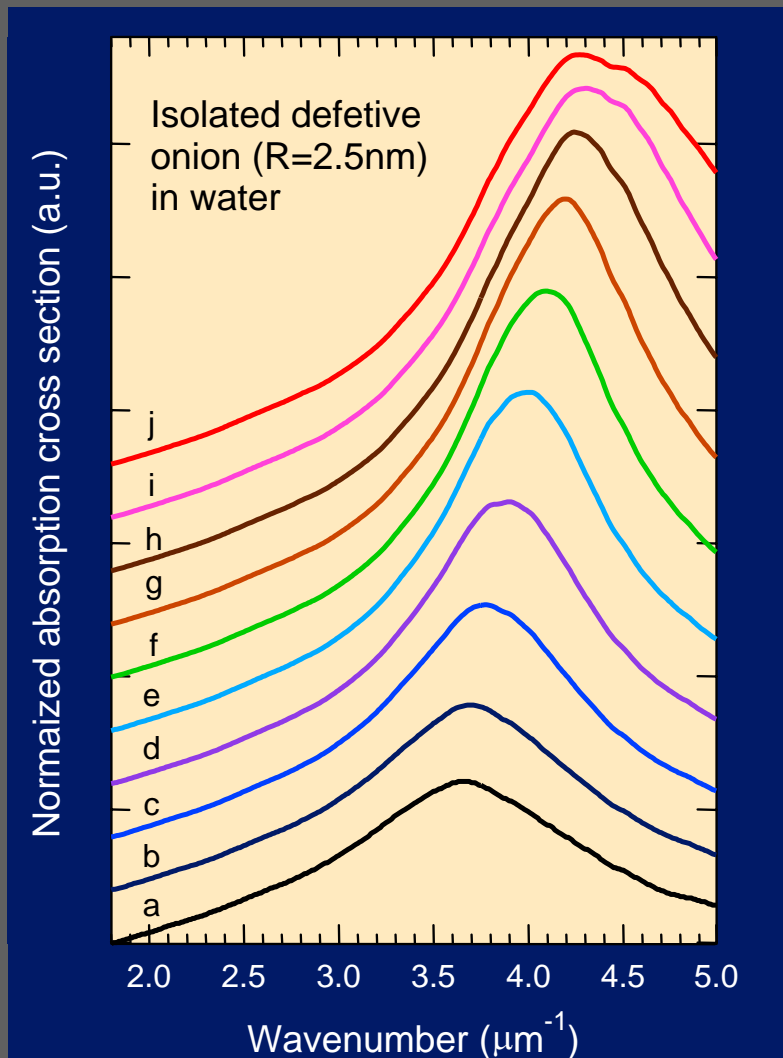
直径5nm
真空コア径0.7nm



直径5nm
ダイヤモンドコア径4.9nm

水中の孤立defectiveオニオン計算結果：
a: $r=2.45\text{nm}$ (ダイヤモンドコア)
~ j: $r=0.35\text{nm}$ (真空コア)

計算スペクトルの特徴： 水中で孤立したDefective球状オニオン



孤立したdefective球状オニオン

ダイヤモンドナノ粒子の右上がりのスペクトルを再現できない

表面プラズモンによる吸収ピーク
 $3.6\mu\text{m}^{-1}$ から $4.3\mu\text{m}^{-1}$ にシフト

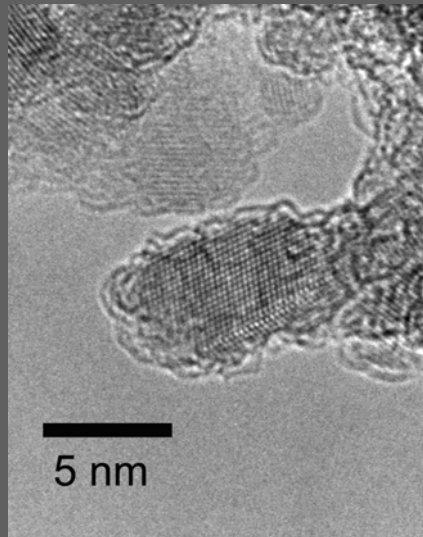
実験スペクトルに比べると高波数

水中の孤立defectiveオニオン計算結果：

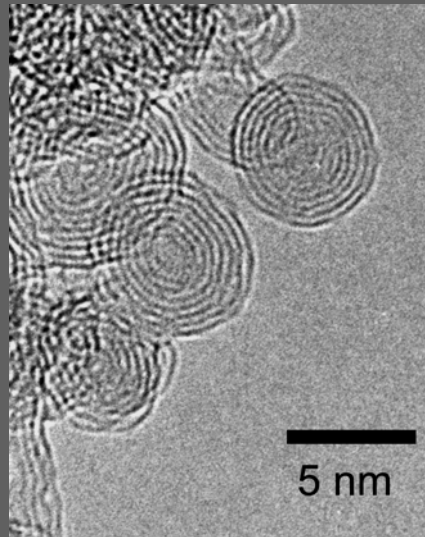
a: $r=2.45\text{nm}$ (ダイヤモンドコア)

~ j: $r=0.35\text{nm}$ (真空コア)

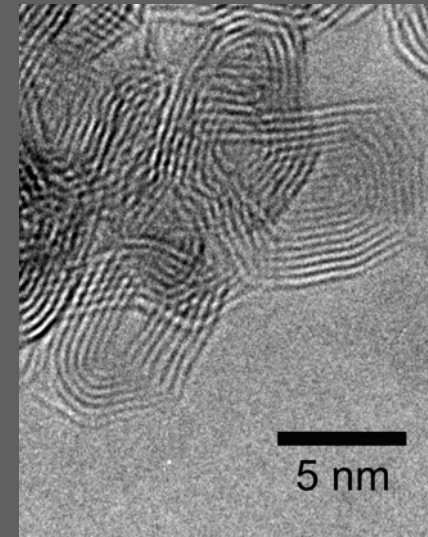
オニオンの凝集



出発物質：
ダイヤモンドナノ粒子



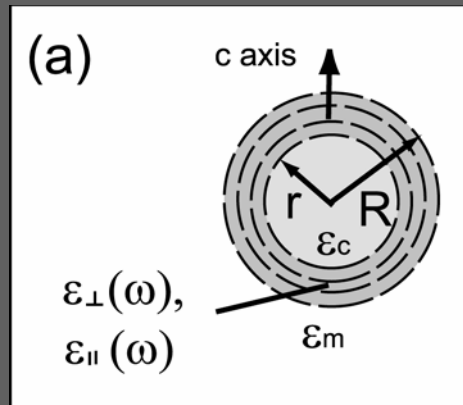
1700 °C：
球状オニオン



1900 °C以上：
多面体状オニオン

Mie計算

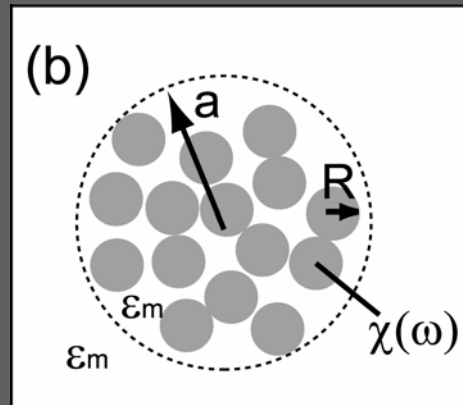
孤立オニオン



電気感受率 (χ)

$$\chi = \frac{3\alpha_1}{4\pi R^3 \epsilon_0 \epsilon_m}$$

凝集体



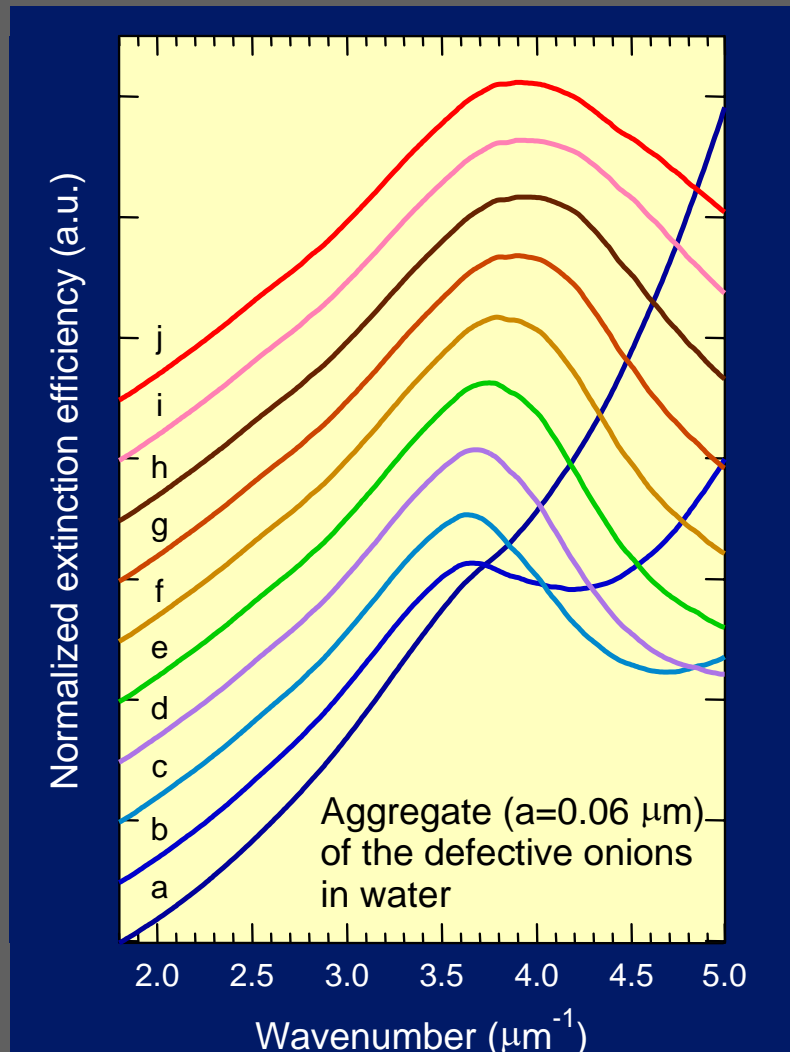
凝集体の平均誘電関数 (ϵ_{av})

$$\epsilon_{av} = \epsilon_m \frac{3 + 2f\chi}{3 - f\chi}$$

平均誘電関数 (ϵ_{av}) をもつ半径 a の粒子の Mie 散乱を計算

計算結果： 水中で凝集したDefectiveオニオン

S. Tomita et al., Phys. Rev. B (2002).



Defectiveオニオンの凝集体

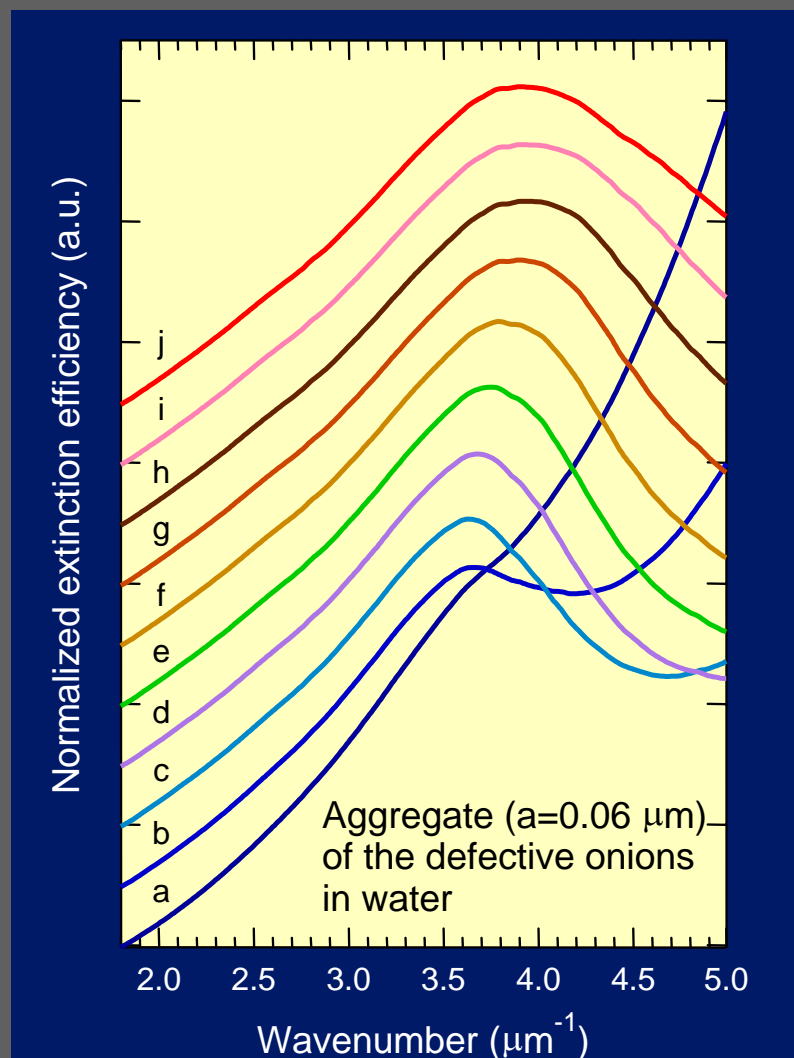
グラファイト化の初期段階では
高波数領域にかけて連続的な減光

表面プラズモンによる吸収ピーク
 $3.6 \mu\text{m}^{-1}$ から $3.9 \mu\text{m}^{-1}$ にシフト

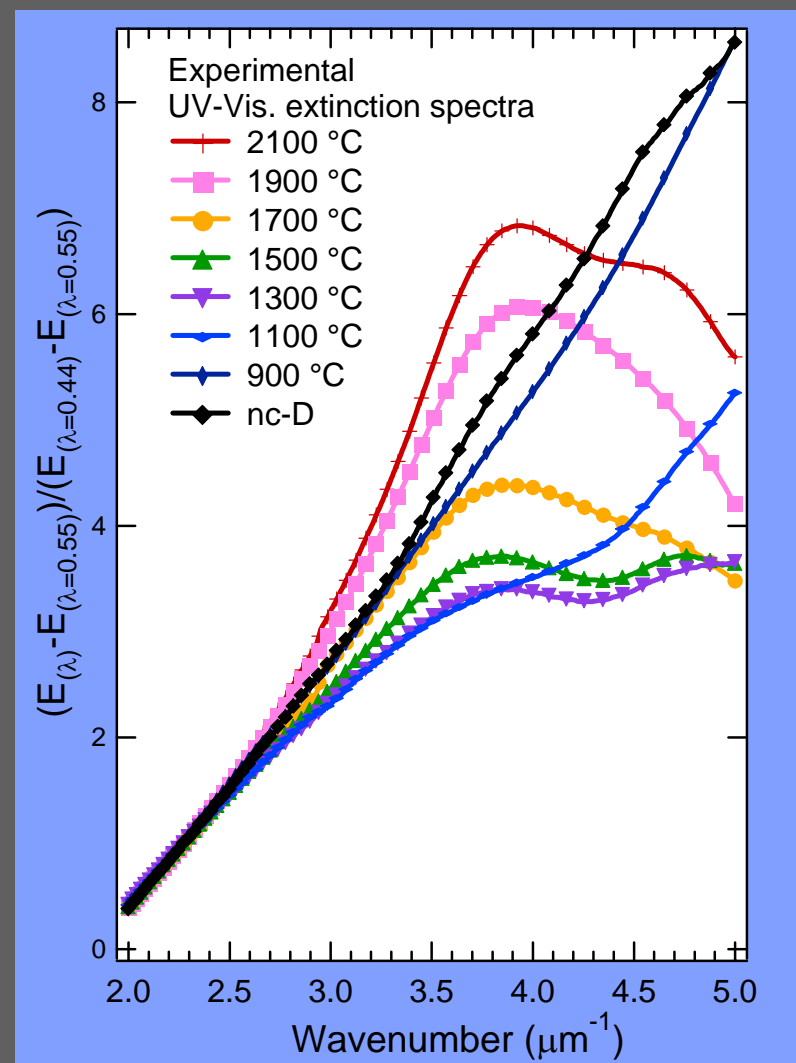
実験スペクトルをうまく再現

水中でのdefectiveオニオンの凝集体
計算結果 ($a=0.06 \mu\text{m}$, $f=0.4$)

計算 vs. 実験

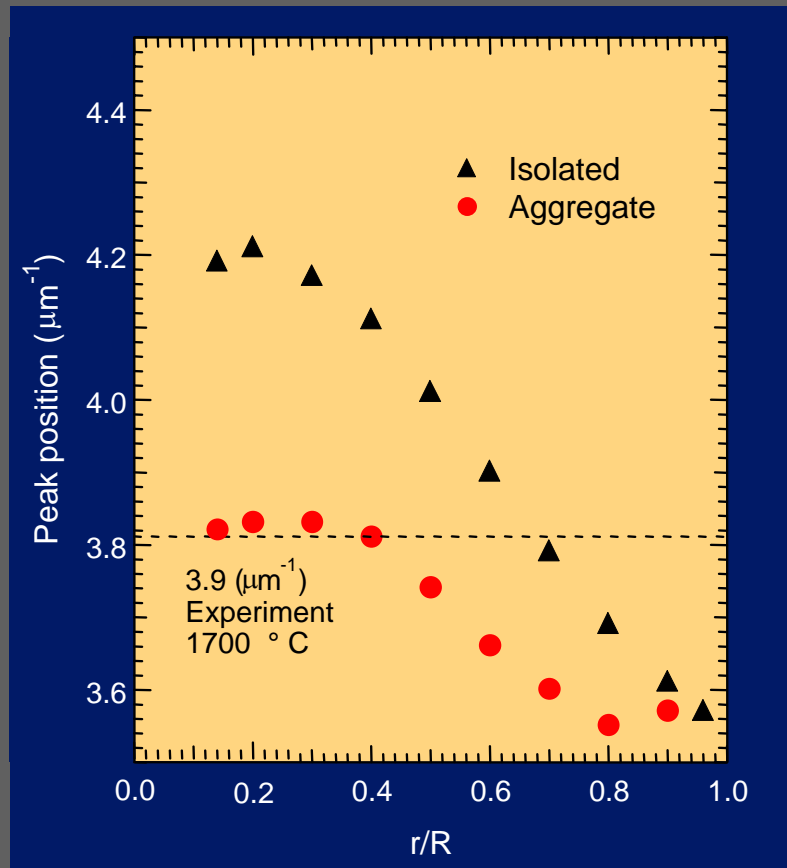


計算スペクトル



実験スペクトル

孤立 vs. 凝集



凝集体による減光を考えると
実験スペクトルの変化は
説明可能

計算スペクトルの
ピーク位置の r/R 依存性



星間空間におけるdefectiveオニオン

➤ 球状オニオンの実験スペクトルは、defective球状オニオンモデルを用いて理論的に説明可能

実験室で得られた球状オニオンが星間空間に存在したら、どのような減光スペクトルを与えるか、defective球状オニオンモデルを用いて計算可能

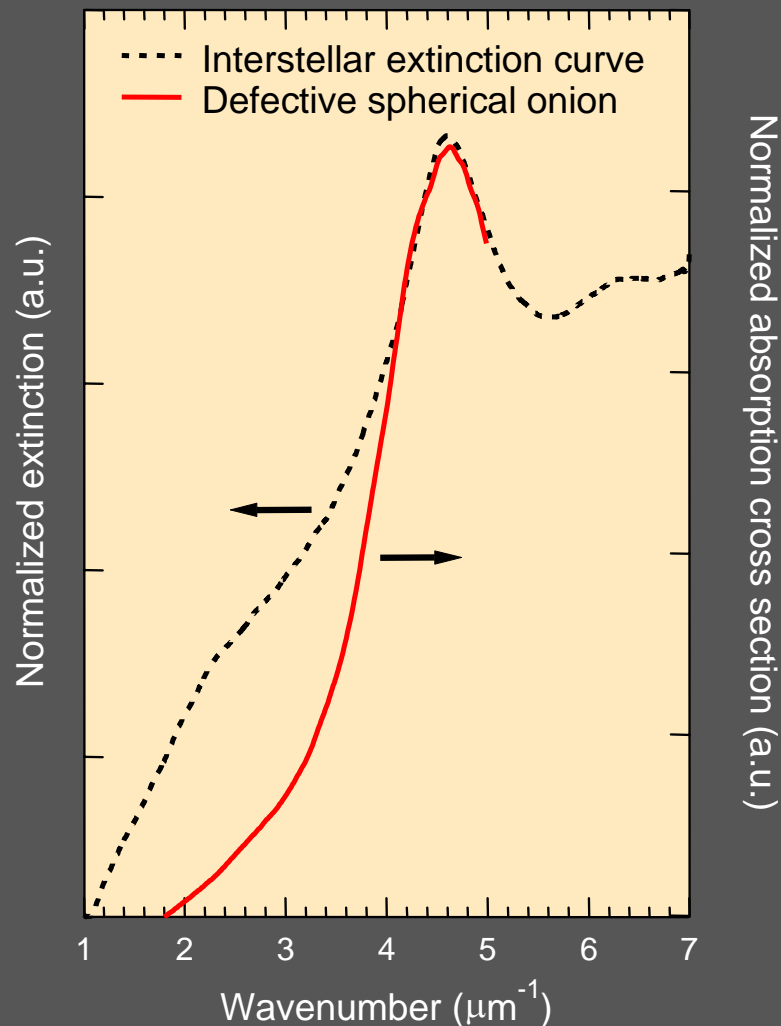
➤ 星間塵は、通常数nm程度のサイズで孤立

減光スペクトルでは、散乱は無視でき、吸収が支配的

孤立したdefective球状オニオン(直径5nm、真空コア径0.7nm)の吸収断面積を計算

$$\sigma(\omega) = (4\pi\omega/c) \text{Im}[\alpha_1(\omega)]$$

計算結果： 星間空間におけるDefectiveオニオン



孤立したdefectiveオニオン
($r=0.35\text{nm}$) が星間減光曲線の
吸収ピークを再現

Defectiveオニオンは、
 $4.6\mu\text{m}^{-1}$ に吸収ピークを示す
炭素系星間塵の有力な候補物質

計算スペクトル：

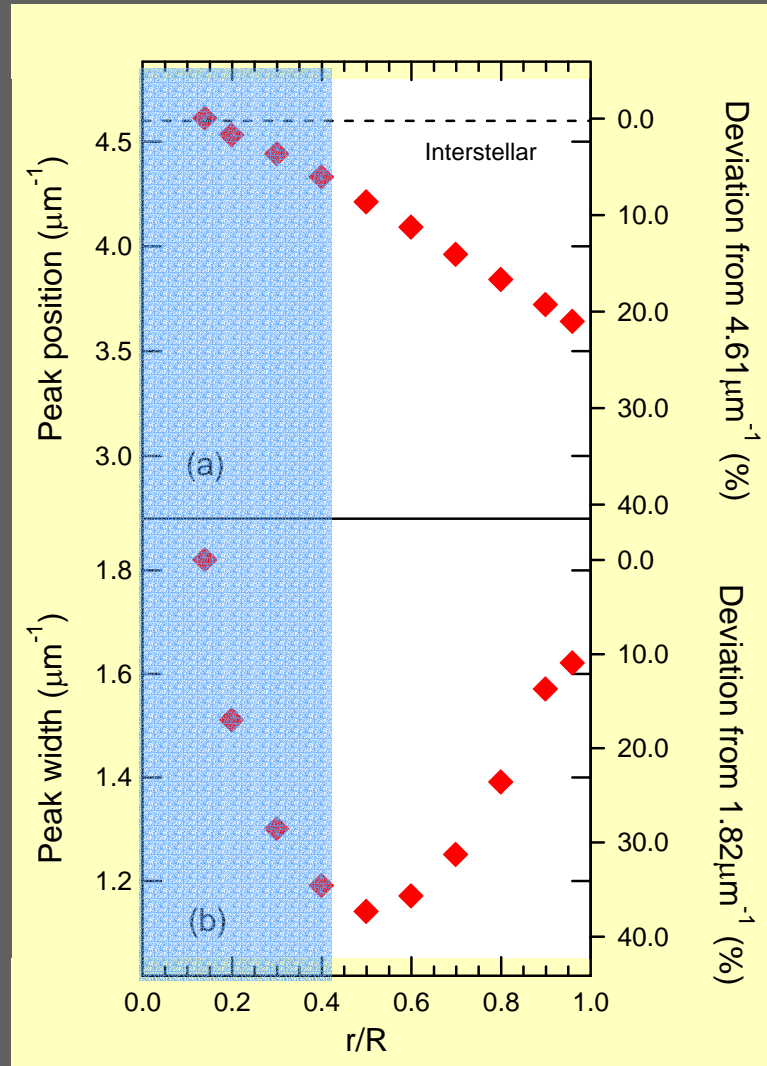
真空中で孤立した直径5nmの
defective球状オニオン
真空コア $r=0.35\text{nm}$

観測スペクトル：

星間減光曲線 (Savage&Mathis)

ピーク位置と半値幅

S. Tomita et al., ApJ (2004).



$r/R = 0.4 \sim 0.14$ まで変化
ピーク位置: 6%変化
ピーク幅: 35%変化

ほぼ一定のピーク位置と
半値幅の大きな変化を
説明可能

計算スペクトルの
(a) 吸収ピーク位置と
(b) ピーク幅の、 r/R 依存性

星間空間におけるカーボンオニオン？

星間ダイヤモンドナノ粒子：

- 星形成領域周辺での sp^3 カーボン成分の観測
(*Allamandola et al. 1993*)
- 炭素質コンドライト中に数nmのダイヤモンド粒子
(*Lewis et al. 1987, Blake et al. 1988*)

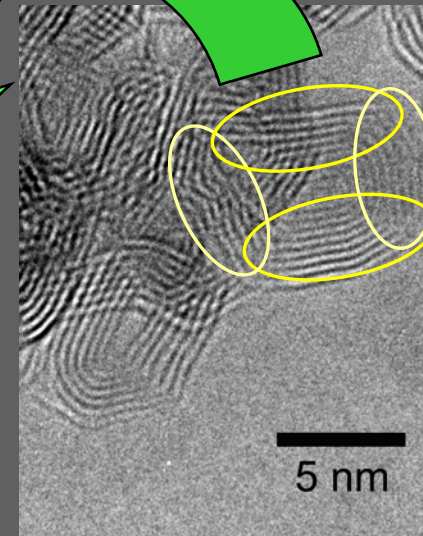
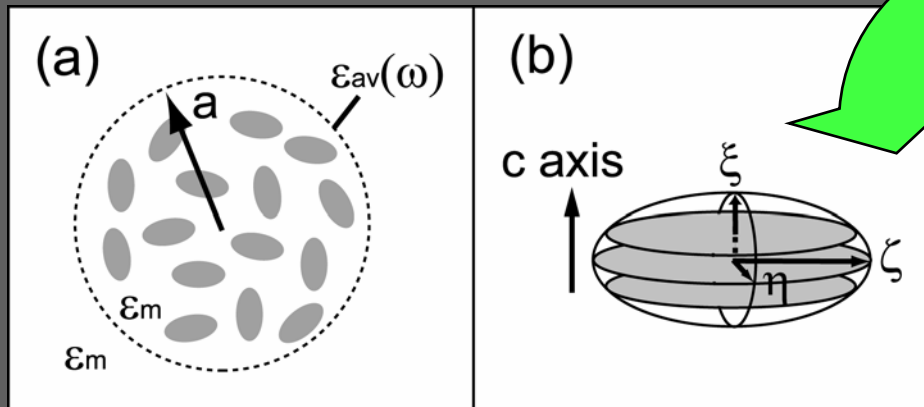
星間空間でのダイヤモンドの気相成長

星間空間でのナノダイヤモンド オニオン転移
By 熱エネルギー or 原子、イオンによる衝突

星間空間にオニオンが存在することは十分考えられる？

多面体状オニオンに対する理論スキーム

ファセットをグラファイトの回転楕円体とみなす

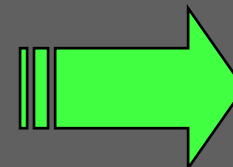


$$\epsilon_{av} = 1 + \frac{3(1-f)(\epsilon_m - 1) + f(\tilde{\epsilon}_\xi + \tilde{\epsilon}_\eta + \tilde{\epsilon}_\zeta)}{3(1-f) + f(\hat{\epsilon}_\xi + \hat{\epsilon}_\eta + \hat{\epsilon}_\zeta)}$$

where

$$\begin{aligned} \hat{\epsilon}_\xi &= [1 + L_\xi(\epsilon_{gpl} / \epsilon_m - 1)] - 1, & \tilde{\epsilon}_\xi &= (\epsilon_{gpl} - 1)\hat{\epsilon}_\xi \\ \hat{\epsilon}_\eta &= [1 + L_\eta(\epsilon_{gpp} / \epsilon_m - 1)] - 1, & \tilde{\epsilon}_\eta &= (\epsilon_{gpp} - 1)\hat{\epsilon}_\eta \\ \hat{\epsilon}_\zeta &= [1 + L_\zeta(\epsilon_{gpp} / \epsilon_m - 1)] - 1, & \tilde{\epsilon}_\zeta &= (\epsilon_{gpp} - 1)\hat{\epsilon}_\zeta \\ L_\xi &= L_\eta, & 2L_\xi + L_\zeta &= 1 \end{aligned}$$

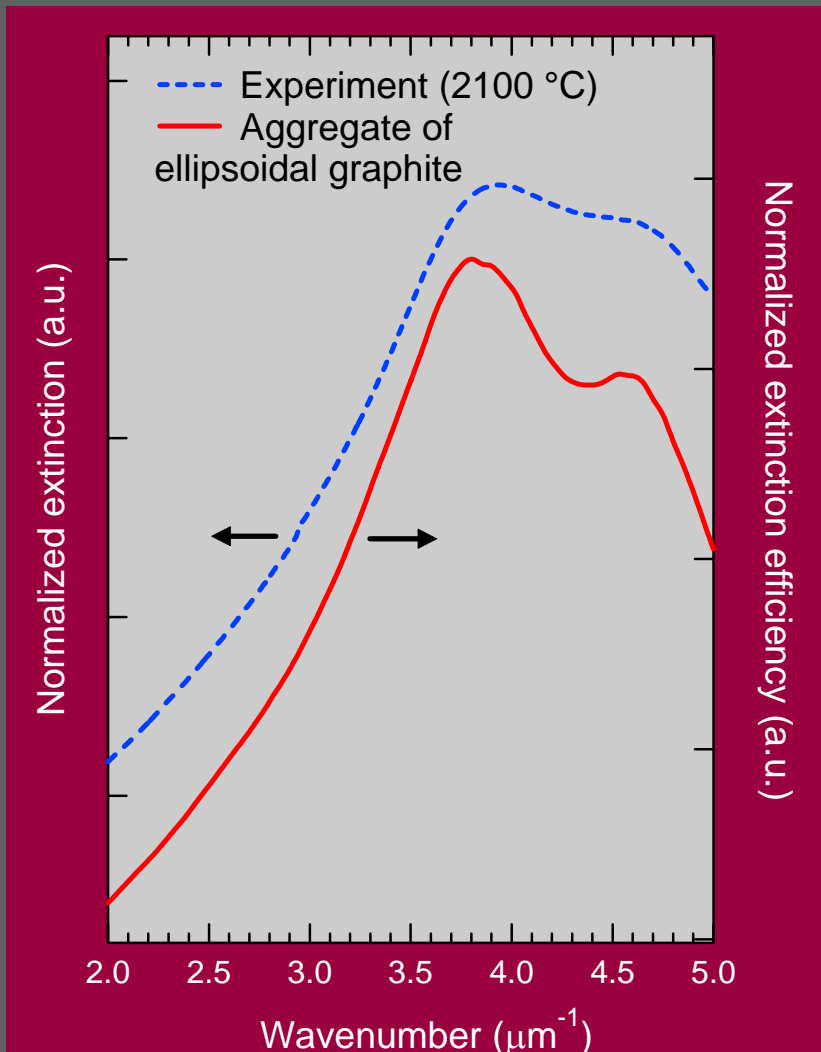
(by Hayashi et al. 1979)



平均誘電関数を持つ粒子の
Mie計算

計算結果： 回転楕円体グラファイトの凝集体

S. Tomita et al., Phys. Rev. B (2002).



回転楕円体の、方向の
表面プラズモンによる吸収

実験スペクトルの2ピークを
再現

計算スペクトル：
回転楕円体グラファイトの凝集体
($f=0.2$)

実験スペクトル：
多面体状オニオン (2100 °C)

結論

球状オニオンの光吸収特性：

- defectiveなシェルの誘電関数を、グラファイトとアモルファスカーボンの誘電関数の代数和で表現
- ダイヤモンドナノ粒子から球状オニオンの実験スペクトルの変化は、defective球状オニオンの凝集体で説明可能
- 孤立したdefective球状オニオンは炭素系星間塵の有力な候補物質

多面体状オニオンの光吸収特性：

- 多面体状オニオンのファセットを、グラファイトの回転楕円体とみなす
- 多面体状オニオンの2ピークをもつ実験スペクトルは、回転楕円体の凝集体で説明可能